

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055871

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

D04H 1/42  
 B27N 3/00  
 B27N 3/04  
 B29C 43/22  
 C08L 3/04  
 C08L 67/00  
 C08L 97/02  
 C08L101/16  
 D04H 1/58  
 // B29K103:00

(21)Application number : 2001-244754

(71)Applicant : ARACO CORP

(22)Date of filing : 10.08.2001

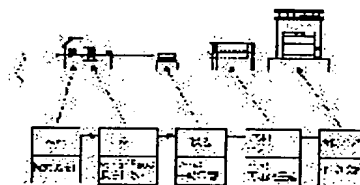
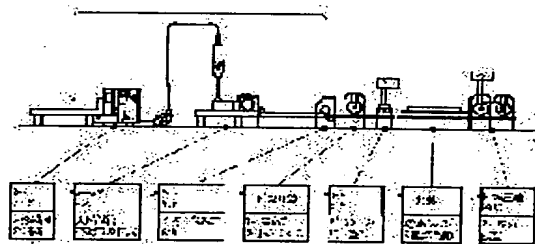
(72)Inventor : FUKATSU HIROTAKA

## (54) BIODEGRADABLE MOLDED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a biodegradable molded product, capable of adding a biodegradable binder resin into a biodegradable molding material without using any organic solvent, so that the binder resin is uniformly dispersed into the molding material and retained, when the molded product is produced by integrating the molding material and the binder resin.

SOLUTION: This method for producing the biodegradable molded product comprises a process in which an aqueous dispersion of the biodegradable binder resin is added to the biodegradable molding material, another process in which an aqueous dispersion medium is removed from the molding material and the molding material retaining the aqueous dispersion is heated to such an extent that the binder resin is molten, a third process in which the heated molding material is pressed, and the other process in which the pressed molding material is cooled. The aqueous dispersion reduces an environmental load when the molded product is produced, and prevents a tendency of uneven distribution of the biodegradable binder resin caused by conventional methods.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55871

(P2003-55871A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	F 2 B 2 6 0
B 2 7 N 3/00	Z B P	B 2 7 N 3/00	Z B P D 4 F 2 0 4
		3/04	D 4 J 0 0 2
B 2 9 C 43/22		B 2 9 C 43/22	4 L 0 4 7
C 0 8 L 3/04		C 0 8 L 3/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-244754(P2001-244754)

(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(71) 出願人 000101639

アラコ株式会社

愛知県豊田市吉原町上藤池25番地

(72) 発明者 深津 啓高

愛知県豊田市吉原町上藤池25番地 アラコ株式会社内

(74) 代理人 100064344

弁理士 岡田 英彦 (外4名)

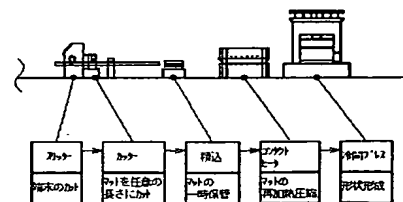
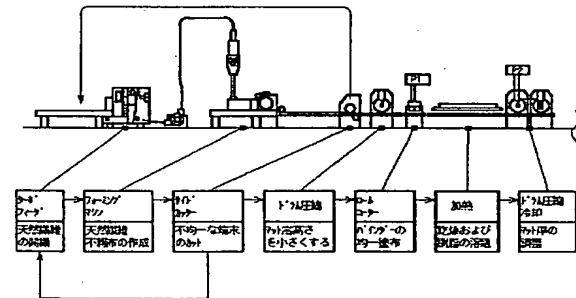
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形材料とバインダ樹脂とを複合化する成形体の製造に関し、有機溶媒を使用することなく、生分解性バインダ樹脂を生分解性成形材料に付与して、バインダ樹脂を成形材料中に均一分散して保持させるようにする。

【解決手段】 生分解性成形材料に、生分解性バインダ樹脂の水系分散体を付与する工程と、前記成形材料から水系分散媒を除去し、前記バインダ樹脂が溶融する程度に、前記水系分散体を保持した成形材料を加熱する工程と、前記成形材料を加圧する工程と、前記成形材料を冷却する工程とを包含することとする。水系分散体は、製造時における環境負荷を低減し、かつ従来の生分解性樹脂の偏在傾向を抑制できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】生分解性成形体の製造方法であって、生分解性成形材料に、生分解性バインダ樹脂の水系分散体を付与する工程と、前記成形材料から水系分散媒を除去し、前記バインダ樹脂が溶融する程度に、前記水系分散体を保持した成形材料を加熱する工程と、前記成形材料を加圧する工程と、前記成形材料を冷却する工程とを包含する、方法。

【請求項2】前記水系分散体は、3000mPa・s(25℃)以上の粘度を有し、この水系分散体を圧入により成形材料に付与する、請求項1記載の方法。

【請求項3】前記水系分散体は、3000mPa・s(25℃)未満の粘度を有し、スプレー状あるいはエアゾール状に成形材料に付与する、請求項1記載の方法。

【請求項4】前記生分解性バインダ樹脂は、化学変性デンプン系生分解性樹脂または脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂である、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】前記生分解性成形材料は、植物性繊維材料である、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】前記生分解性成形材料は、ケナフの靱皮である、請求項5記載の方法。

【請求項7】前記水系分散体は、アニオン性高分子化合物を含有する、請求項5又は6記載の方法。

【請求項8】生分解性成形材料の成形体であって、生分解性成形材料と生分解性樹脂とを含有し、前記生分解性樹脂は水系分散体として付与されその後、加熱、加圧、冷却されることにより製造される、成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、好ましい生分解性を有する天然成形材料の成形体および当該成形体を製造する技術分野に属し、特に、製造時及び廃棄時において環境への負荷が小さいとともに、所要の性能を充足した生分解性成形体を製造する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、地球環境の保全や、廃棄物処理対策等から、生分解性材料、すなわち、主として微生物によって分解される材料を用いて各種製品が製造されるようになってきている。動植物性繊維等の天然由来の材料を成形材料とするボード等の成形体は、成形材料自身が好ましい生分解性を本来的に備えている。このような成形体で建築、家具製造、車両製造等の各種産業分野で広く用いられている成形品を代替することにより、各種産業部品を埋没によって容易に廃棄処分できるようになる。このため、生分解性成形体の高生分解性及び高品質化が、求められるようになってきている。

【0003】生分解性成形体は、従来、植物性の繊維材

料に、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリオレフィン系等の熱可塑性樹脂をバインダとして供給し、複合化して成形体とされてきた。しかしながら、これらのバインダ樹脂の生分解性が低いことから、より高い生分解性を得るために、従来のバインダ樹脂に替えて生分解性樹脂をバインダとして使用する試みがなされてきている。

【0004】生分解性樹脂には、セルロース系、デンプン系、ポリ乳酸系等各種存在するが、バインダとして機能させるためには、塗工、含浸、噴霧等の手段により、成形材料中に均一分散・保持させる必要がある。これらの生分解性樹脂は、従来のバインダ樹脂とは異なり樹脂自体の可塑流動性が低い。このため、生分解性樹脂を有機溶剤に溶解してバインダ溶液とすることによりその浸透性及分散性を確保するという方法が、特開2000-127117号公報に開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この供給方法によれば、最終製品の生分解性は向上するものの、使用できる有機溶媒は塩素系溶剤や芳香族系溶媒であるため、製造工程における環境負荷が大きくなってしまっていた。また、有機溶媒の高い揮発性のために、成形工程で一挙に揮発するガスへの対応策も必要であった。さらに、バインダ溶液の粘度が低いために、バインダ溶液付与時に成形材料中に十分にバインダ溶液が保持されないために、バインダ樹脂の偏在が生じてしまい、結果としてバインダ樹脂を増量しなければならないという問題があった。そこで、本発明では、成形材料とバインダ樹脂とを複合化する成形体の製造に関し、有機溶媒を使用することなく、生分解性バインダ樹脂を生分解性成形材料に付与し、バインダ樹脂を成形材料中に均一分散して保持させる技術を提供することを、その目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するべく検討したところ、生分解性樹脂の水系分散体を、バインダ樹脂の付与形態として選択することにより、上記した問題が解決できることを見出した。さらに、水系分散体の浸透力を向上させること、及び／又は、水系分散体のイオン性を制御することにより、成形材料にバインダ樹脂を一層均一に分散させて、しかも良好に保持させることができるという知見を得て、本発明を完成した。すなわち、本発明によれば、以下の手段が提供される。

【0007】(1)生分解性成形体の製造方法であって、生分解性成形材料に、生分解性バインダ樹脂の水系分散体を付与する工程と、前記成形材料から水系分散媒を除去し、前記バインダ樹脂が溶融する程度に、前記水系分散体を保持した成形材料を加熱する工程と、前記成形材料を加圧する工程と、前記成形材料を冷却する工

程、とを包含する、方法。

(2) 前記水系分散体は、 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 以上の粘度を有し、この水系分散体を塗工により成形材料に付与する、(1) 記載の方法。

(3) 前記水系分散体は、 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 未満の粘度を有し、スプレー状あるいはエアゾール状に成形材料に付与する、(1) 記載の方法。

(4) 前記生分解性バインダ樹脂は、化学変性デンプン系生分解性樹脂または脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂である、(1)～(3) のいずれかに記載の方法。

(5) 前記生分解性成形材料は、植物性繊維材料である、(1)～(4) 記載の方法。

(6) 前記生分解性成形材料は、ケナフの靱皮である、(5) 記載の方法。

(7) 前記水系分散体は、アニオン性高分子化合物を含有する、(5) 又は (6) 記載の方法。

(8) 生分解性成形材料の成形体であって、生分解性成形材料と生分解性樹脂とを含有し、前記生分解性樹脂は水系分散体として付与されその後、加熱、加圧、冷却されることにより製造される、成形体。

【0008】本発明によれば、生分解性樹脂を、水系分散媒に分散した状態で生分解性成形材料に供給することにより、製造時における環境負荷を低減し、かつ生分解性樹脂の媒体が成形材料に保持されにくいことによる生分解性樹脂の偏在を回避することができる。このため、バインダ樹脂の生分解性成形材料に対する分散均一性を向上させることができる。さらに、前記水系分散体は、 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 以上の粘度を有する水系分散体を、圧力を伴って成形材料に付与することにより、あるいは、 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 未満の粘度の水系分散体を、スプレー状あるいはエアゾール状に成形材料に付与することにより、有効な浸透力をもって水系分散体に水系分散体を付与することができる。

【0009】また、本発明の生分解性成形材料成形体によれば、前記生分解性樹脂が成形体内に均一分散されているために、耐水性が良好でしかも生分解性の高い成形体となっている。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

(生分解性成形材料) 本発明において用いる生分解性成形材料は、生分解性を有していれば、人工的に取得される材料であっても、天然由来材料であってもよいが、好ましくは、動植物性の高分子材料である。例えば、羊毛、山羊毛等の獣毛類、植物由来のリグノセルロース系材料、セルロース系材料を使用することが好ましい。リグノセルロース系材料あるいはセルロース系材料としては、木本植物あるいは草本植物に由来する材料を使用できるが、好ましくは、草本植物由来の材料を使用する。より好ましくは、一年生草本植物である。具体的には、

ケナフ、ジュート、サイザル、フラックス、さとうきび等を挙げることができるが、好ましくは、ケナフであり、ケナフの靱皮が最も好ましい。

【0011】生分解性材料の形態は特に限定しないで、チップ状、粉状、ファイバー状等を使用できるが、建材、車両用材に使用する成形体に用いるには、ファイバー状であることが好ましい。より好ましくは約50mm以上の長繊維を使用することが好ましい。

【0012】本発明の生分解性材料は、好ましくは、ケナフ、ジュート、サイザル、フラックス等の植物性材料のファイバー状体であり、より好ましくは、ケナフ靱皮のファイバーである。ケナフ靱皮はセルロース含有量が高いとともに、針葉樹系の材質を有しており、高い強度の成形体を得ることができる。また草本目植物(一年生)であるとともに、生長が早いという利点がある。

【0013】(生分解性バインダ樹脂の水分散体系) 生分解性バインダ樹脂は、生分解性を有していればよく、特に限定しないが、化学変性デンプン系生分解性樹脂、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂、アセチルセルロース系生分解性樹脂等の生分解性バインダ樹脂を始めとして各種使用することができる。なお、成形時においては、水系分散媒を蒸発させるため、熔融温度が $100^\circ\text{C}$ を超える樹脂を用いることが好ましい。

【0014】化学変性デンプン系生分解性バインダ樹脂としては、例えば高置換度エステル化澱粉、エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉、エステル化ポリエステルグラフト重合澱粉等の澱粉エステル、エーテル化ビニルエステルグラフト重合澱粉、エーテル化ポリエステルグラフト重合澱粉等の澱粉エーテル、ポリエステルグラフト重合澱粉等が挙げられるが、これらの中でもエステル化ビニルエステルグラフト澱粉、エステル化ポリエステルグラフト重合澱粉が好ましい。これらエステル化ビニルエステルグラフト澱粉、エステル化ポリエステルグラフト重合澱粉に用いられるエステル化試薬としては、アシル基の炭素数2～18のビニルエステル、又は酸無水物、酸塩化物が好ましく、グラフト試薬としては、アシル基の炭素数2～18のビニルエステル、環員数2～12のラクトンが好ましい。これら化学変性澱粉系生分解性樹脂は、2種以上を併用することができる。

【0015】本発明において用いる生分解性樹脂として、上記化学変性澱粉系生分解性樹脂とともに他の生分解性樹脂を併用することができる。他の生分解性樹脂としては、例えば澱粉エステル、澱粉セルロース等の澱粉誘導体、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル、アセチルセルロース等のセルロース誘導体等の1種又は2種以上が挙げられる。化学変性澱粉系生分解性樹脂と上記他の生分解性樹脂とは、ポリマーアロイ或いはポリマーブレンドとして用いることができるが、化学変性澱粉系生分解性樹脂の配合比は、優れた生分解性を維持するために、50重量%以上であることが好ま

しい。また更に、樹脂の物性を改善するために必要に応じてオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の汎用樹脂を併用しても良いが、優れた生分解性を維持する上で、これらの配合比は20重量%以下であることが好ましい。

【0016】また、脂肪族ポリエステル系生分解性バインダ樹脂としては、例えばポリ乳酸、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート等の二塩基酸ポリエステル、ポリカプロラクトン、カ

10 プロラクトンと他のヒドロキシカルボン酸との共重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0017】また、アセチルセルロース系生分解性バインダ樹脂としては、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース等が挙げられるが、光沢、透明性、引っ張り強さ、硬度等の物理的特性と生分解性が良好である点でアセチルセルロースが特に好ましい。この場合のアセチルセルロースのアセチル化度は特に限定されないが、40～70%程度

20 のものが好ましい。アセチル化度が40%未満であると、アセチルセルロース系樹脂の特長が少なくなる虞れがあり、アセチル化度が70%を超える場合には、生分解性が徐々に低下する虞れがある。また通常アセチルセルロース系生分解性樹脂は、成形加工性を向上させるために可塑剤を添加して用いる。本発明の生分解性樹脂水系分散体において用い可塑剤としては、生分解性が良好で可塑化効果の優れた可塑剤であれば特に限定されないが、低分子量のポリエステル系可塑剤が好ましい。このよう

30 なアセチルセルロース系生分解性樹脂としては、例えばダイセル化学工業株式会社製「セルグリーンPCAシリーズ」、株式会社日本触媒製「レナーレZT」等が挙げられる。アセチルセルロース系樹脂は、樹脂物性の改善や分散特性の向上を目的として、他の生分解性樹脂構成モノマーをグラフト重合等の方法により共重合しても良く、また他の生分解性樹脂と混合して用いることもできる。

【0018】特に、本発明において使用する水系分散体において、生分解性バインダ樹脂を水系分散媒に安定的に分散させて保持するには、分散安定化剤を使用することが好ましい。化学変性デンプン系生分解性バインダ樹脂の場合には、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量30万以上のアニオン性高分子化合物を含有することが好ましい。さらに、これらのい

40 ずれかの高分子化合物の他にポリビニルアルコールとを含めることもできる。この場合、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量30万以上のアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコールとを、重量比で8:2～1:9の割合で含有することが好ましい。

【0019】脂肪族ポリエステル系生分解性バインダ樹脂の場合には、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量100万以上のアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコールとを重量比で、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量100万以上のアニオン性高分子化合物：ポリビニルアルコール=8:2～1:9の割合で使用する。

【0020】また、アセチルセルロース系生分解性バインダ樹脂の場合には、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量30万以上のアニオン性高分子化合物を含有することが好ましく、特に、分散安定化剤として、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量30万以上のアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコールとを重量比で、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量30万以上のアニオン性高分子化合物：ポリビニルアルコール=8:2～1:9の割合で用いることが好ましい。

【0021】上記分散安定化剤として用いる平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のカチオン性アクリル系モノマーや、これらカチオン性アクリル系モノマーにハロゲン化アルキル、ジアルキル硫酸、モノクロル酢酸等を反応して得られる、例えばメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジエチルアミノエチルジメチル硫酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノプロピルクロル酢酸塩等の4級アンモニウム塩等の単独重合体や共重合体が挙げられる。更には上記カチオン性アクリル系モノマーと、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸ヒドロキシアリルエステル、アクリル酸ポリオキシエチレンエステル、アクリル酸アルコキシポリオキシエチレンエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアリルエステル、メタクリル酸ポリオキシエチレンエステル、メタクリル酸アルコキシポリオキシエチレンエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、モルホルルアクリルアミド等のアクリルモノマー、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、メトキシトリエチレングリコールビニルエーテル

50

等のビニルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエーテル、テトラエチレングリコールアリルエーテル、メトキシエチレングリコールアリルエーテル等のアリルエーテル類、酢酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、メチルビニルイミダゾール等のビニルアミン類、ジアリルアンモニウムクロライド、或いは上記カチオン性アクリル系モノマーと共重合可能な不飽和結合を有するモノマーとの共重合体等のアクリル系ポリマーが挙げられる。

【0022】更にアクリル系ポリマー以外のカチオン性高分子化合物として、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリ-3-メチルプロピルイミン、ポリ-2-エチルプロピルイミン等の環状イミンの重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の不飽和アミンの重合体等や、これらの4級アンモニウム塩等のカチオン系ポリマーが挙げられる。またこれらのカチオン系ポリマーに、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシアルキル基等を付加したものでも良い。アルキル基はアルキルハライドを、ヒドロキシアルキル基は1, 2-エポキシアルカン

を、アシル基はアシルハライドを、ポリオキシアルキレン基は酸化エチレンを、カルボキシアルキル基はモノクロル酢酸やアクリル酸等を、それぞれカチオン系ポリマーと反応させることにより付加させることができる。【0023】カチオン性高分子化合物は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸類や、これら二塩基酸類のアルキルエステル類、ヘキサメチレンジイソシアネートグリシジルエーテル、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、オルソフタル酸ジグリシジルエーテル等のジエポキシ類、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類、尿素、グアニジン類、二塩基酸ジハライド、ジアルデヒド等で架橋したものでも良い。

【0024】本発明において、カチオン性高分子化合物としてカチオン性アクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体を用いる場合、カチオン性高分子化合物中におけるカチオン性アクリル系モノマーの含有率は30モル%以上であることが好ましい。カチオン性高分子化合物は、通常、適当な酸性化合物の塩として用いるのが好ましく、このような酸性化合物としては、塩酸、硫酸、蟻酸、リン酸等の無機酸、酢酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、安息香酸、乳酸等の有機酸のいずれでも良いが、中でも酢酸、リン酸、乳酸が安全性、価格、熱安定性、着色性等の面で好ましい。本発明においてカチオン性高分子化合物としては、上記した化合物のなかから、平均分

子量30万以上の化合物を選択して用いる。

【0025】本発明において上記したカチオン性高分子化合物うち、アクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルやその中和物等のモノマー、或いはこれらモノマーの4級塩の少なくとも一種を主成分とする重合体が好ましい。

【0026】一方、分散安定化剤として用いるのアニオン性高分子化合物としては、不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体、不飽和スルホン酸系単量体等の単量体の単独重合体やこれら単量体相互の共重合体、これら不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体、不飽和スルホン酸系単量体等の単量体と、共重合可能な他の単量体（以下、単に他の単量体と呼ぶ。）との共重合体等が挙げられる。不飽和モノカルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸やこれらの酸の中和物、部分中和物等が挙げられ、不飽和ジカルボン酸系単量体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸やこれらの酸の中和物、部分中和物等が挙げられ、不飽和スルホン酸系単量体としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホエチルマレイミド、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸やこれらの中和物、部分中和物等が挙げられる。

【0027】アニオン性高分子化合物として、上記不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体、不飽和スルホン酸系単量体等の単量体と他の単量体との共重合体を用いる場合、他の単量体としては特に制限はないが、例えば（メタ）アクリルアミド、イソプロピルアミド、 $\epsilon$ -ブチル（メタ）アクリルアミド等のアミド系単量体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル等の疎水性単量体、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソブレンオール）、ポリエチレングリコールモノイソブレンオールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブレンオールエーテル、3-メチル-2-ブテン-1-オール（ブレンオール）、ポリエチレングリコールモノブレンオールエーテル、ポリプロピレングリコールモノブレンオールエーテル、2-メチル-3-ブテン-2-オール（イソブレンアルコール）、ポリエチレングリコールモノイソブレンアルコールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブレンアルコールエーテル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリセロールモノアリルエーテル、ビ

ニルアルコール等の水酸基含有単量体、(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸、(メタ)アクリルアミドメタンスルホン酸メチルエステル、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等のリン含有単量体、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0028】アニオン性高分子化合物は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸類や、これら二塩基酸類のアルキルエステル類、ヘキサメチレンジイソシアネートグリシジルエーテル、ジフェニルメタジイソシアネート等のジイソシアネート類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、オルソフタル酸ジグリシジルエーテル等のジエポキシ類、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類、尿素、グアニジン類、二塩基酸ジハライド、ジアルデヒド等で架橋したものでも良い。

【0029】アニオン性高分子化合物は、通常、適当な塩基性化合物の塩として用いるのが好ましく、このような塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアミン化合物、アンモニア等が用いられる。

【0030】アニオン性高分子化合物としては、上記したものの中から平均分子量30万以上のものあるいは100万以上のものを選択して用いる。上記アニオン性高分子化合物のうち、メタクリル酸やその中和物の少なくとも一種を主成分とする重合体が好ましい。

【0031】本発明において、分散安定化剤として上記した平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物又は平均分子量30万以上又は100万以上のアニオン性高分子化合物とともに、ポリビニルアルコールを併用することができる。ポリビニルアルコールとしては、鹸化度が70~90%、平均分子量が5~30万のものが好ましい。

【0032】尚、上記カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物、ポリビニルアルコールの平均分子量は、数平均分子量を意味する。またポリビニルアルコールの鹸化度は、ポリビニルアルコールの水酸基価から算出することができる。

【0033】本発明において、生分解性樹脂水系分散体における生分解性樹脂の分散安定性をより高めるとともに、生分解性水系分散体を用いて得た複合材料の耐水性を高める上で、カチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコールとを、重量比で、カチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物：ポリビニルアルコール=8：2~1：9の割合で使

用することが好ましい。上記カチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコールとの更に好ましい割合は、重量比でカチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコール=5：5~2：8である。

【0034】本発明において用いる水系分散体は、上記したバインダ樹脂を水系の分散媒に分散されて形成されている。水系分散媒は、水その他、水と混和する他の極性溶媒であるアルコールやアセトン等の溶媒を含んでいてもよいが、好ましくは水のみとする。

【0035】これらの上記したバインダ樹脂が水系の分散媒に分散される際の粒子のメジアン径は、良好な分散性が確保されていれば特に限定しないが、約2 $\mu$ m以上約10 $\mu$ m以下の範囲であることが好ましい。この範囲であると、水系分散体の浸透とともに、バインダ樹脂も成形材料内に拡散しやすかつ保持されやすい。また、相対的に少ないバインダ樹脂量で必要な接着力を得ることができる。より好ましくは、約3 $\mu$ m以上約7 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは、約4 $\mu$ m以上約6 $\mu$ m以下である。なお、平均粒子径は、各種粒度分布測定装置にて測定することができる。

【0036】本発明において用いる水系分散体の粘度は、特に限定しないが、ロールコータや注入器等で供給する等、成形材料に対して水系分散体を圧入させるような場合には、3000mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)以上の粘度を有していることが好ましい。この粘度未満では、塗工時において、液の流動性が高すぎるために成形材料に均一に浸透拡散させるのが困難になる。特に、ケナフ韌皮などのセルロース含量が高く粗いリグノセルロース系ファイバー成形材料のマット状態に対する浸透・拡散性を得ることができない。より好ましくは、3000mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)以上5500mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)以下である。一方、スプレー状あるいはエアロゾル状で水系分散体を成形材料に供給する場合には、3000mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)未満の粘度を有していることが好ましい。この粘度範囲であると、スプレーあるいはエアロゾル状で水系分散体が供給された場合であっても、十分に成形材料に浸透し拡散される。この粘度以上であると、成形材料に対する十分な浸透性と拡散性を得ることができず、特に、ケナフ韌皮などのリグノセルロース系ファイバーの成形材料が交絡して形成されたマットに対する浸透・拡散性を得ることができない。好ましくは、粘度の下限は、300mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)以上である。より好ましくは、1000mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)以上2000mPa $\cdot$ s(25 $^{\circ}$ C)以下である。なお、本発明において使用する粘度は、いずれも、ブルックフィールド式回転粘度計を用いる日本油化学会制定の基準油脂分析試験法に従って、回転数を30rpmと設定して試験して計測される粘度である。

【0037】水系分散体におけるバインダ樹脂固形分

は、付与しようとする粘度によっても異なるが、約15wt%以上約50wt%以下であることが好ましい。好ましくは約40wt%である。また、各分散安定剤の量は、約0.05wt%~約0.3wt%の範囲で含有させることが好ましい。さらに、ポリビニルアルコールは、約0.1wt%~0.5wt%の範囲でかつ上記したバインダ樹脂に対する配合比で含有させることが好ましい。

【0038】また、特にリグノセルロース系あるいはセルロース系成形材料を用いる場合には、アニオン性の高分子化合物を含有していることが好ましい。アニオン性高分子化合物を用いると、成形体の形状（特に板厚）制御や強度（最大曲げ荷重）などに対して有利に作用し、\*

[化学変性デンプン系生分解性バインダ樹脂]

製品名	ランディ CP-100HV	ランディ CP-300	ランディ CP-F3C-HV
分散安定化剤のイオン性	アニオン	同左	同左
固形分 (wt%)	34.0	36.7	35.0
樹脂粒子径 (μm)	4.1	5.5	5.2
粘度 (25°C, 30rpm)	6300	5520	6120
pH	5.1	5.0	5.1

[ポリ乳酸系生分解性バインダ樹脂]

製品名	APL-1	APL-2
分散安定化剤のイオン性	アニオン	同左
固形分 (wt%)	40.2	43.1
樹脂粒子径 (μm)	5.9	5.5
粘度 (25°C, 30rpm)	4280	980
pH	5.1	5.0

【0039】本発明の生分解性樹脂水系エマルジョンには、必要に応じて上記成分以外に更に、増粘剤、表面平滑剤、離型剤、撥水剤（疎水性向上剤）、防錆剤、流動性調製剤等を含有せしめることができ、増粘剤としては、ポリエチレングリコール等のポリアルコキシド系高分子、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、カチオン化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉誘導体、アラビアガム、グアーガム、キサンタンガム等の植物ガム、カゼイン、キトサン、キチン等の動物性高分子等が挙げられる。一方、表面平滑性、離型性、撥水性等を改善するために、天然ワックス、合成ワックス等のワックス類を含有させることができる。

【0040】また、離型性・疎水性向上剤として天然ワックス及び／又は合成ワックスを含有していることが好ましい。天然ワックス及び／又は合成ワックスを含有する場合、製品の撥水・撥油性、耐水性、耐油性、気密性等のより向上を図ることができるとともに、加工時の熱処理工程における加熱ロール、プレス、金型等からの離型性が向上させることができる。

【0041】生分解性樹脂水系分散体は、例えば攪拌装置を有する密閉槽内に、化学変性澱粉系生分解性樹脂、

\* 所望の板厚でしかも高い強度の成形体を得ることができる。これは、リグノセルロース系材料等自体がアニオン性であるため、アニオン性の高分子化合物を介してバインダ樹脂との相溶性が向上しているものと推測される。なお、この推論は、本願発明を拘束するものではない。本発明において好ましい水系分散体は、以下に示す性質を有している。これらの特性のうち、樹脂の種類と高分子化合物の種類とが最も重要なファクターであり、次いで、粒子のメジアン径である。粘度は、必要に応じて調整することができる。pHも同様である。以下の製品は、いずれもミヨシ油脂株式会社より入手可能である。

カチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物、ポリビニルアルコール、及び水を同時に仕込み、加熱攪拌しながら加圧して生分解性樹脂を分散させる加圧分散法、常圧または加圧下に保持されている熱水中に、生分解性樹脂、カチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物、ポリビニルアルコールを含む溶解物を添加攪拌して分散させる直接分散法、生分解性樹脂の有機溶媒溶液を、カチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物、ポリビニルアルコールを含む水溶液中に添加攪拌して分散させた後、有機溶媒を除去する方法、生分解性樹脂を加熱溶解させ、これにカチオン性高分子化合物又はアニオン性高分子化合物と、ポリビニルアルコールを含む水溶液を添加攪拌して生分解性樹脂を水に分散させる転相法等により得ることができる。例えば、各材料と水の他に、酢酸エチルを水とバインダ樹脂との総量100重量部に対して80重量部程度を混合して、これをホモミキサーを装着したオートクレーブ中に仕込んで、加熱攪拌しながら加圧して分散させ、その後、減圧下で酢酸エチルを除去することにより水系分散体を得ることができる。

【0042】（生分解性成形体及びその製造方法）本発明の生分解性成形体は、この水系分散体を生分解性成形材料に付与し、成形材料から水系分散媒を除去し、前記

バインダ樹脂が溶融する程度に、水系材料を付与した成形材料を加熱し、その後、この成形材料を圧縮し、冷却することによって得ることができる。

【0043】成形材料の種類によっては、水系分散体を付与するのに先立って、成形材料を予備的に処理したり、あるいは予備的に成形したりすることが好ましい。例えば、ファイバー状の成形材料は、通常、ある程度の繊維束となって流通しているため、バインダ樹脂付与工程に先立って、解繊しておくことが好ましい。なお、繊維束は、予め約50mm以上約100mm以下にカット

しておくことで、開繊工程を効率よく実施することができる。また、解きはぐされた状態のファイバー状成形材料は、予備成形してマット化しておくことで工程でのハンドリング性を確保することができ、また、水系分散体を効率的に付与することができる。予備成形は、カード、フリース、エアレイ等の当業者に公知の各種手段によって行うことができる。

【0044】また、粉状体の成形材料を使用する場合には、一旦、透水性の型に粉状体の水懸濁液を供給して、水を蒸発させることにより予備成形体を得ることができる。

【0045】成形材料と生分解性バインダ樹脂（固形分）との配合比は、特に限定しないで、得ようとする強度や目付け量によって適宜調整すればよい。本願発明においては、水系分散体の良好な浸透性と拡散性により、バインダ樹脂量を相対的に小さくすることができる。特に、植物性繊維の成形材料の場合、良好な浸透・拡散性を得ることができるため、成形材料：バインダ樹脂（固形分）との重量比を成形材料とバインダ樹脂（固形分）の全体に対して、2wt%以上50wt%以下とすることが好ましい。バインダ樹脂量が2wt%より小さいと、樹脂量が少なすぎて一体性が得られにくい。2wt%以上であれば、全体的に分散保持させることができ成形体を構成できる。また、50wt%を超えると、樹脂量が多すぎて強度が出にくくなる。より好ましくは、樹脂量を約10wt%以上約30wt%以下とする。この範囲であると、樹脂量が少ないために成形体表面において植物繊維の風合いや質感を有する一方、十分に高い強度を得ることができ、また、耐水性（強度安定性及び寸法安定性；特に、加湿された冷熱条件下において）を確保することができる。より好ましくは、約15wt%以上約25wt%以下である。

【0046】なお、3種類の生分解バインダ樹脂（化学変性デンプン系）を水系分散体として植物性繊維材料に付与するのに対し、1種類の生分解性バインダ樹脂（ポリエチレングリコールを30wt%含有するアセテートとの組成物）を有機溶媒（アセトン）に溶解して植物性繊維材料に付与する点以外は、同じ条件（加熱温度200℃、成形時間3分）で成形体を製造して本発明の成形体と従来品（いずれも目付け量は約1.8kg/m<sup>2</sup>）

を得、両者に対して、湿度95%、温度50℃で23.5時間、-30℃で7.5時間、80℃で15.5時間の順の各工程を1サイクルとして、このサイクルを4回繰り返した。なお、各工程の切替にそれぞれ0.5時間を要した。このような冷熱試験を行い、冷熱試験前後の最大曲げ荷重と板厚の変化を評価したところ、本成形体では、曲げ荷重の変化率は、-4.3%~-8.0%、板厚増加率が+1.0%~+2.0%であったのに対し、従来品は、それぞれ、-30%及び+60%であることがわかっている。

【0047】以下、本発明の製造方法を、天然ファイバー状の成形材料に適用した典型例として、図1及び図2に示す2種類の製造工程を示して説明する。なお、これらの製造工程は、典型例として示すものであり、本願発明を限定するものではない。また、以下の各工程に記載される各態様は、例示される方法にのみ適用されるものでなく、水系分散体の付与、加熱、加圧、冷却工程を含む本発明の製造方法の各工程に適用されるものでもある。

【0048】図1に示す製造工程は、天然繊維を開繊し、マットを調製し、水系分散体をマットに付与し、その後、マットを加熱、加圧、冷却して、最終的な目付け量に到達していない状態の板状成形体（成形マット：通常は、中間製品である。）を得るための各工程と、さらに、その後、再加熱加圧し冷却して形状成形して最終形状の成形体を得るための各工程とを含んでいる。

【0049】図1では、まず、ターボフィーダに成形材料としての天然繊維を供給し、ターボフィーダにより天然繊維の開繊工程を実施し、開繊された成形材料は空気搬送によりマット形成工程に搬送される。マット工程は、フォーミングマシンによって開繊された成形材料をマット化する。マットは、コンベア等により搬送され、マットの端部をカッターで切断して、目付け量を均一化させる。なお、マットの端部近傍まで均一な目付け量でマットを調製できる場合等には、このようなカット工程を省略することができる。なお、切断した端材は、再度、開繊工程に戻して再利用することができる。次いで、回転するドラムによって押圧してマットの密度を大きくするように調節する。単にマット化されただけでは、繊維が軽く交絡しているだけなので、繊維の飛散を回避できず、また、ハンドリング性が悪いからである。例えば、図1に示す工程では、当初100~250mm程度の場合、約50mmに圧縮している。

【0050】次いで水系分散体をマットに付与する。マットに付与された組成物は、それ自体の粘度および/または付与時の状態に基づいて成形材料中を浸透し、拡散する。特に、成形材料がファイバー状の場合には、ファイバーが交絡して形成されるファイバーとファイバー間の空隙とから成形材料構造が形成されており、水系分散体の有する表面張力によりファイバー表面に付着し、

浸透し、また空隙に保持される。特に、ファイバーがリグノセルロース系等の場合には、ファイバー表面と水系分散体とがよくなじみ、水系分散媒が繊維に浸透することにより、繊維表面にバインダ樹脂を良好に付着させることができる。

【0051】図1に示す工程では、ロールコータにより塗布している。すなわち、ロール表面に供給された水系分散体が、ロールの回転と押圧力によってマットに付与される。水系分散体の粘度が、 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上（ $25^\circ\text{C}$ ）の場合には、ロールコータや注入ガン等を、水系分散体が相対的に大きな圧力を伴って成形材料に供給されるような手段を好ましく採用できる。粘度と圧力とにより、好ましい浸透性と拡散性とが得られる。好ましくは、 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上（ $25^\circ\text{C}$ ） $5500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）とする。これに対し、粘度が、 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満（ $25^\circ\text{C}$ ）の場合には、スプレーやエアロゾル等を用いて水系分散体を微粒子化して成形材料に付与することが好ましい。微粒子化することにより、塗布初期に塗布表面に均一に濡らすとともに一定深さまで良好に水系分散体を供給できる。すなわち、水系分散体が微粒子化されていることで成形材料との接触面積が増大しており、接触時間を確保し、粘度が低いことによる液ダレを抑制している。そして、その後は、水系分散体はそれ自体の粘性によって成形材料を拡散浸透していくことができる。結果として好ましい浸透性と拡散性とが得られる。好ましくは、 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）以上であり、より好ましくは、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）以上 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）以下である。

【0052】また、エアロゾル状で水系分散体を供給すると、成形材料と水系分散体との接触状態がより改善されて、供給された表面から内部（通常は下方向に浸透する）までにわたり、ゆっくりと浸透するため、液ダレをより一層回避できる。このため、いっそう良好な拡散状態が得られる。また、塗布量を低減することもできる。エアロゾル状に水系分散体を供給するには、水系分散体を貯留するタンク内に、窒素あるいは炭酸ガス等の不活性ガスを強制充填して、高圧下で水系分散体中にガスを溶解させた状態としておき、塗布時に、常圧下に吐出することで圧力解放されて水系分散体中に溶解したガスをガス化させるようにすることが好ましい。

【0053】なお、従来、生分解性バインダ樹脂は、有機溶剤に溶解して成形材料に供給されており、その粘性の低さから液ダレの回避は本質的に困難であり、また、分散媒の揮発性のためにスプレーやエアロゾル状に塗布することが安全性の観点から不可能であり、一方ロールコータによる塗布も困難であり、注入ガンでしか供給できなかった。これに対して、本願発明のように、水系分散体による供給方法を採用することにより、粘度調整が容易となり粘性が向上されることで液ダレの問題が容易

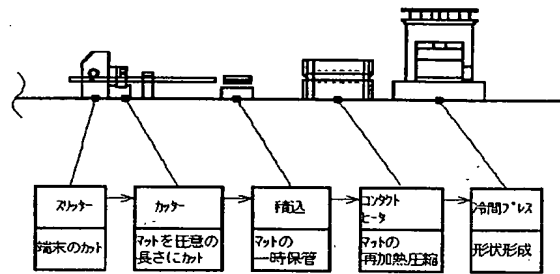
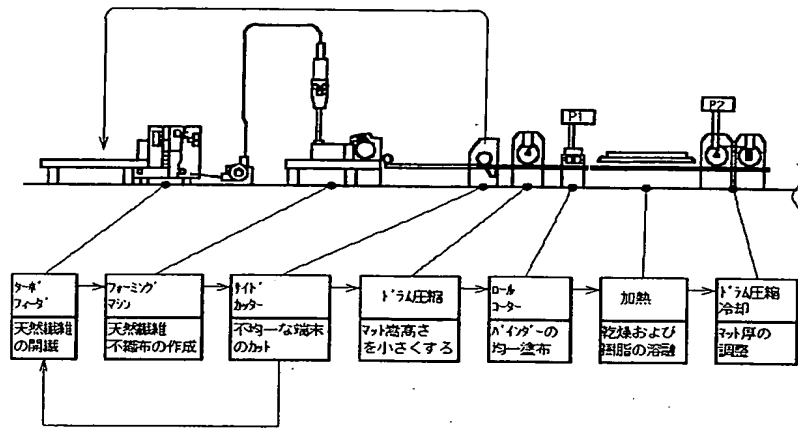
に回避できるようになるとともに、揮発性も低下するために成形材料における浸透性や拡散性も調整が容易にすることができるようになった。この結果、バインダ樹脂が成形材料に均一に保持させ、少ないバインダ樹脂量で高い強度と寸法安定性（耐水性）を得られるようになった。このことは、水系分散体を用いることによって安全性を確保するというメリットを遥かに上回る予測されなかった効果である。

【0054】次に、水系分散体が供給された成形材料（本工程ではマット）を、加熱する。この加熱は、水系分散体中の分散媒を除去し、バインダ樹脂を熔融して流動化させる程度に行うが、分散媒の主体である水を蒸発させるには、少なくとも $100^\circ\text{C}$ 以上に加熱する必要がある。バインダ樹脂の接着性を短期間で発揮させるには、好ましくは $150^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $180^\circ\text{C}$ 以上で加熱工程を実施する。 $180^\circ\text{C}$ 以上とすると、水の蒸発を短期間で達成し、その後においてバインダ樹脂の熔融が速やかに進行させることができる。上限は、好ましくは $280^\circ\text{C}$ 以下である。バインダ樹脂の熔融により、バインダ樹脂は、個々の成形材料表面において流動性を有するようになる。加熱手段は、熱風、遠赤外線加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱、加熱ローラー等、当業者に公知の各種加熱手段を採用できる。本工程では、熱風による加熱手段を採用している。

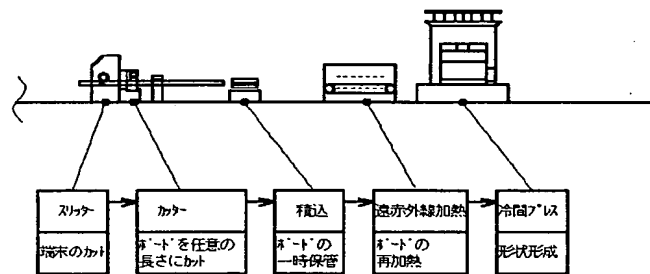
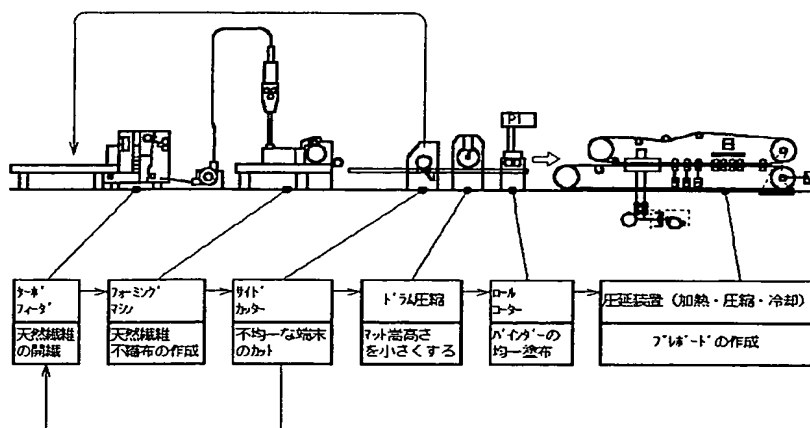
【0055】次いで、接着性を発揮したバインダ樹脂を含有する成形材料を加圧して圧縮して、成形マットとする。なお、この工程は、予備成形体を得るための加圧工程である。熔融により流動性を発揮するバインダ樹脂は、加圧されることにより、一層流動性を増し、個々の成形材料表面を流動し、各成形材料を被覆するように作用する。このようなバインダ樹脂の熔融及び流動によって形成されるバインダ樹脂の存在状態は、バインダ樹脂と成形材料との接触面積がほぼ最大の状態にあるため、少ないバインダ樹脂量で成形材料を強く拘束することができる。なお、本工程では、加熱工程を加圧工程と分離して行ったが、加熱と加圧とは同時に行うこともできる。

【0056】次いで、成形マットを冷却する。バインダ樹脂を固化させることにより、接着性を発揮させる。特に限定しないが、常温（約 $20^\circ\text{C}$ ）程度にまで冷却することとする。冷却手段は従来公知の各種手段を採用できる。冷却媒体としては、空気や水等を使用し、冷却媒体の種類に応じて直接あるいは間接的に成形材料に供給するようにする。図1に示す工程では、ドラムに冷却水を供給し、このドラムを回転させることにより成形材料表面と接触させている。ドラム表面と成形材料との接触状態を十分時間確保して効果的に冷却するためには、ドラム表面にフッ素樹脂層等の樹脂非粘着性の高い層を付与しておくことが有効である。これにより、ドラムに成形材料を付着させることなく、ゆっくりとドラムを回転さ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 67/00

97/02

97/02

101/16

101/16

D 0 4 H 1/58

D 0 4 H 1/58

A

// B 2 9 K 103:00

B 2 9 K 103:00

F ターム(参考) 2B260 AA20 BA07 BA18 BA19 CD02  
DA12 DA13  
4F204 AA01 AA21 AB11 AB19 AC05  
FA01 FB02 FE17 FF01 FF21  
FF23 FN11 FN15  
4J002 AB04X AH00W CF03X CF19X  
4L047 AA07 AB02 BA15 BA17 BA18  
BC01 BC10 CC10 EA09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**